

比較前臭氧及後臭氧程序對加氯消毒副產物生成之控制

蔣本基¹ 梁仲暉² 張怡怡³

摘要

本研究利用連續式高級處理程序(傳統程序、前臭氧程序及後臭氧程序)，探討前、後臭氧單元對有機前質分子量及加氯消毒副產物生成潛能的控制情形，以及消毒副產物生成潛能之替代參數(surrogate parameter)。

加氯消毒副產物生成潛能特性雖因各水樣來源不同而異，均與 UV_{254} 有相關性，因此可用 UV_{254} 來作為消毒副產物前質的替代參數(surrogate parameter)；並可利用來評估淨水單元對加氯消毒副產物生成潛能的去除能力。臭氧程序比較結果，前臭氧單元去除 UV_{254} 的作用較後臭氧為明顯。單位 TOC 內加氯消毒副產物生成潛能則以小分子群(分子量小於 5k)最高，臭氧作用雖會升高有機前質部分分子量範圍內之副產物生成潛能，但整體而言有正面的去除效果。不同的淨水單元其去除機制不盡相同，但前臭氧後及後臭氧程序並搭配活性碳單元均可去除大部分生成前質總量。

1. 台灣大學環工所教授

2. 台灣大學環工所研究生

3. 台北醫學院分析化學科教授

前言

混凝程序之前先經前臭氧處理，除了代替前加氯作為氧化劑外，並利用臭氧高級氧化程序以減少加氯消毒副產物的生成。後臭氧處理，是指在過濾程序之後加入臭氧，並連續以活性碳管柱吸附處理，藉由臭氧分解有機物能增加活性碳吸附有機碳的能力(蔣，1997)。

臭氧可藉其高氧化力改變有機前質性質，而達到減少形成加氯消毒副產物的效果(Hoigne, 1995)；另一方面，臭氧、混沉及活性碳等單元會改變有機物分子量大小之分布情形，且分子量大小分布亦會影響單元的處理效果(Amy, 1992)。Schnoor(1980)以 Sephadex G-75 研究 Iowa 河水，發現 Iowa 河水中所含有之有機物中 TTHM 前質中有 87% 分子量小於 3000(3K) 且 33% 分子量小於 1000(1K)；Alarcon-Herrera(1994)取 Windsor 淨水場原水利用相同樹脂將水樣分離成不同分子大小之族群，分子量在五萬(50K)以上者經混凝程序後去除率可達 76%。

消毒副產物的生成與水中的需氯量、總有機碳、加氯反應時間以及共軛雙鍵物質具有密切的關係(Chang, 1996)。消毒副產物前質可用 UV_{254} 作為消毒副產物生成之替代參數(surrogate parameter)(Amy, 1998)。

因此，本研究針對商用腐植酸(東京化成及 Aldrich Co.)做為消毒副產物之前質，利用連續式高級處理程序(傳統程序、前臭氧程序及後臭氧程序)，探討在不同淨水程序中消毒副產物之生成及分子量改變情形，以及各單元對消毒副產物生成之控制情形；此外，並探討 UV_{254} 作為消毒副產物生成替代性參數(surrogate parameter)之可行性，以做為淨水程序功能之快速評估工具之一。

實驗設備與方法

一、連續式高級處理程序

本套設備位於長興淨水場內，含有前臭氧、混凝、沉澱、砂濾、後臭氧及活性炭管柱各單元(實驗設計見表一)，其操作步驟如下：

I、預前準備

- 1.將實驗所需之活性炭先以去離子水洗淨，烘乾後秤重；依實驗所需之量填入 GAC Column 中，並將其中的空氣完全趕出，以避免槽化現象發生，其上維持固定之水柱高度。檢查接縫處有無漏水或漏氣之現象。
- 2.反沖洗砂濾池，直到反洗廢水呈現乾淨為止。
- 3.排掉反洗廢水，濾床表面保持 5~10 cm 之水柱高，以免空氣跑進濾床造成短流。

II、實驗操作

- 1.打開原水 pump，讓原水流進臭氧反應槽，待液面到達水力試驗所決定的高度後，打開臭氧製造機開始通臭氧(在有前臭氧的試驗)，流量為 0.5 l/min。
- 2.打開進快混池的 pump，加藥機開始加藥，慢混池開始轉動，讓整個流程空跑 2~3 小時。
- 3.在以人工原水為試驗水樣的實驗中，以蠕動式定量馬達添加商用腐植酸進原水入流管內，混合均勻。
- 4.待到達水力停留時間後，依序將水導入下一單元，俟全系統平衡後開始採樣。

二、超過濾薄膜設備規格及操作方法

本實驗中所使用的超過濾薄膜為 A/G Technology Corporation 所生產的超過濾薄膜中空纖維膜，管長為 17.8 cm，纖維膜直徑 1 mm，膜面積約為 24 cm² 選用的薄膜孔徑為 1000、5000、10000、30000 dalton。

表 1 長興連續式高級處理實驗規劃表

Run No. 編號內容	水質條件			操作條件					
	水源	添加 腐植酸	TOC (mg/L)	水流量 (L/min)	氣流量 (l/min)	臭氧劑量(mg O ₃ /mg TOC)	程序 或單元	採樣點	採樣時間 (hr)
TR-AH	長興原水	Aldrich	7.0	2	--	--	傳統	R,S,F,G	24,48
PR-AH	長興原水	Aldrich	6.5	2	0.5	0.2,0.5,1.1,1.8	前臭氧	R,O,S,F,G	24,48
PO-AH	長興原水	Aldrich	7.0	2	0.5	0.5,1.2,2.0	後臭氧	R,S,F,O,G	24,48
TR-TH	長興原水	T.C.I.	2.1	2	--	--	傳統	R,S,F,G	24,48
PR-TH	長興原水	T.C.I.	4.0	2	0.5	1.2	前臭氧	R,O,S,F,G	24,48
PO-TH	長興原水	T.C.I.	2.1	2	0.5	1.2	後臭氧	R,S,F,O,G	24,48

R: 原水; S: 混沉; F: 砂濾; G: 活性炭; O: 前臭氧或後臭氧

三、分析方法

1. 消毒副產物生成潛能：依照標準方法 19 版之步驟，水樣加入 pH=7 之磷酸緩衝液，加入次氯酸鈉於 25°C 反應 7 日後，分析其消毒副產物之濃度。
2. 三鹵甲烷類：根據 EPA 502.1 改良法以戊烷萃取水樣，取有機層以 GC/ECD 分析。
3. 鹵乙酸類：依照標準方法 19 版，水樣經酸化後(pH≤0.5)以 MtBE(Methyl-tert-Butylether)萃取，利用自行備製之重氮甲烷(diazomethane, CH₂N₂)酯化，以 GC/ECD 分析。
4. 總有機碳(Total organic carbon, TOC)：依照標準方法 19 版，以總有機碳分析儀(O.I. Corporation Model 700)分析。

結果與討論

一、前、後臭氧單元對消毒副產物生成控制之比較

圖 1 為比較前後臭氧單元之入流水與出流水中 UV₂₅₄ 與 TOC 的比值(使用之前質為 Aldrich H.A.)。UV₂₅₄ 與 TOC 的比值可表示水中單位有機碳含有共軛雙鍵物質之量，經不同劑量臭氧作用後，其削減率在較高臭氧劑量(1.1 及 1.8 mg O₃/mg TOC)可達 58.8% 及 78.2%；另一方面，在後臭氧單元中減少效果低於前臭氧單元，在相同劑量(1.2 及 2.0 mg O₃/mg TOC)下減少率為 41.5% 及 70.0%。臭氧的作用除了

可將部分 TOC 氧化去除而使得總量減少，但主要作用乃在於改變其中所含的共軛雙鍵比例，但後臭氧單元之入流水先經混沉、砂濾等單元，已去除較多比例之共軛雙鍵物質，因此後臭氧單元對 UV_{254}/TOC 減少情形較不顯著。

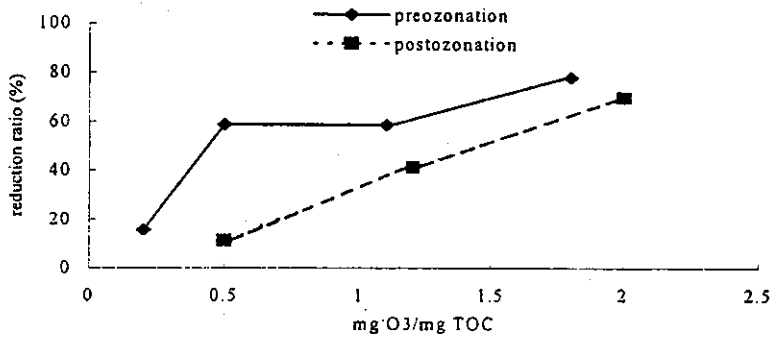


圖 1 前、後臭氧單元對 UV_{254}/TOC 削減情形

圖 2(a)為前臭氧單元臭氧劑量與消毒副產物(生成潛能)去除效率之關係，由圖可看出，在所使用的臭氧劑量下(0.2—1.8 mg/mg TOC)，三種加氯消毒副產物生成潛能均大致隨著臭氧劑量增加而降低，但在低劑量臭氧劑量時(0.5 mg/mg TOC)出現去除效率小於零的情形。另一方面，圖 2(b)為後臭氧單元臭氧劑量與消毒副產物(生成潛能)之關係，其去除效率趨勢亦和前臭氧單元相同；但與前臭氧單元比較發現，後臭氧單元之之去除率較差。

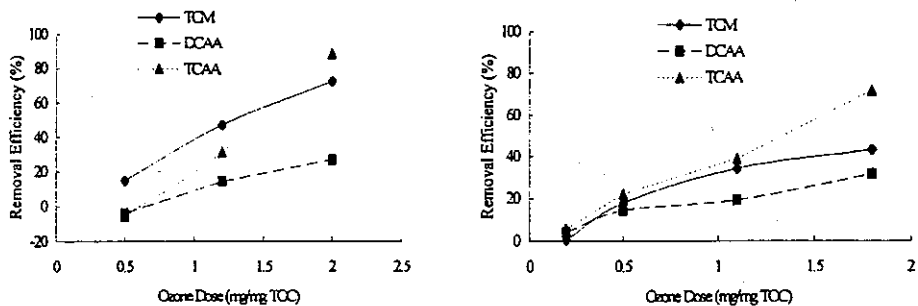


圖 2 (a)前臭氧(b)後臭氧單元臭氧劑量與消毒副產物(生成潛能)去除效率之關係(PR-AH、PO-AH)

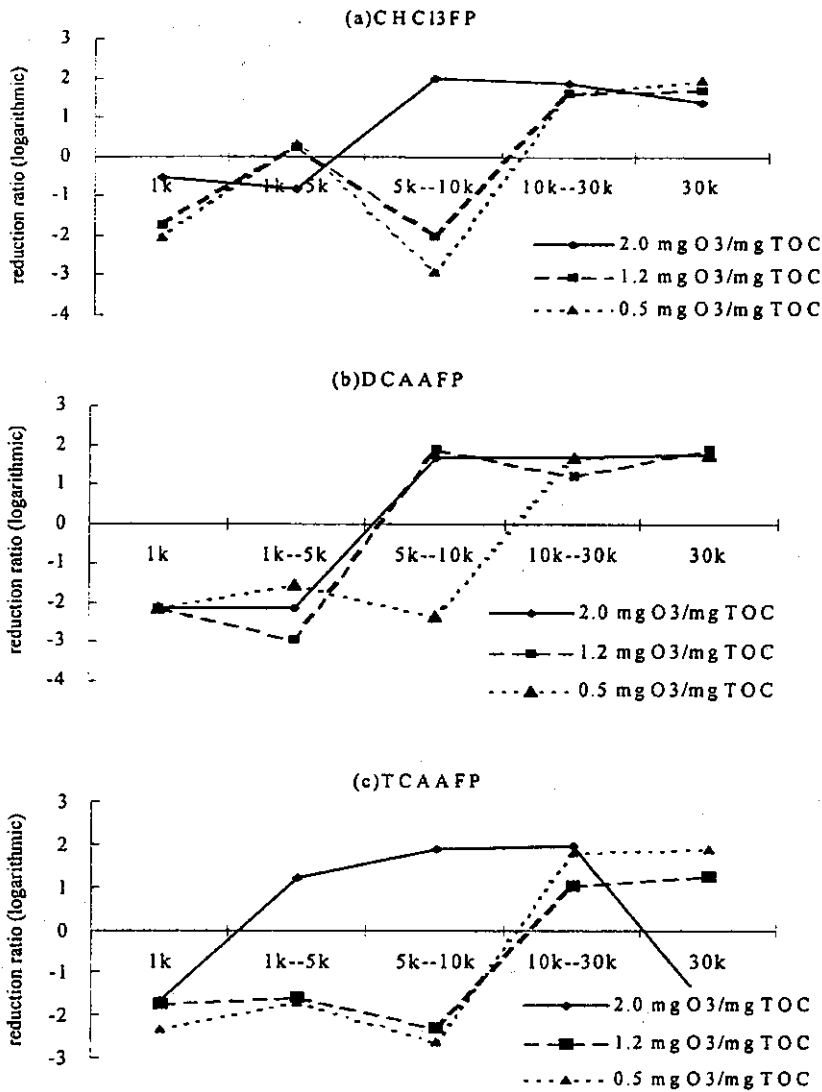


圖 3 不同分子量範圍經臭氧作用後消毒副產物生成潛能之消長情形(PR-AH)

由於臭氧去除消毒副產物生成潛能，會隨著前質分子量的大小而有所不同(梁，1996)，為詳細瞭解臭氧作用對於前質消長之影響，圖 3 為不同臭氧劑量下各範圍分子量所含有之 DBFPF 消長的情形，負值的意義為經臭氧作用後此範圍分子量所含有之生成潛能增加。在屬於小分子量範圍部分(小於 1k 及 1k 至 5k)，由於臭氧作用後可增進氯進行取代反應而增加氯消毒副產物生成，所以經臭氧作用後有升高的現象。而臭氧作用去除的部分大部分是屬於分子量較大的

部分，在分子量較高的部分(10 k 以上)其生成潛能因臭氧作用削減能與氯進行反應之部分，可使生成前質轉變成非前質，因而達到去除效果。另一方面，高臭氧劑量(2.0mg O₃/mg TOC)對於 5 k 至 10 k 分子量部分的去除效果，高於較低臭氧劑量(1.1 及 0.2 mgO₃/mg TOC)在相同分子量部分的去除效果，如此也可看出高臭氧劑量對生成潛能的去除較佳的原因。整體而言，腐植酸分子量分布大部分在高分子量之範圍，因此高劑量臭氧整體而言可使去除效果更為明顯；相同地，也可知前臭氧單元去除效果較為明顯之原因。

二、前、後臭氧及傳統淨水程序之功能比較

表 2 為兩種商用腐植酸，經前臭氧、傳統及後臭氧程序其 UV₂₅₄/TOC 值之比較。此處之臭氧劑量皆為 1.2 mg/mg TOC 左右，在前臭氧程序中，UV₂₅₄/TOC 比值最主要在前臭氧單元中降低，其後的單元如混沉、砂濾，在一般混凝劑使用量的情況下，並無特別明顯之變化；而在後臭氧程序中，兩種腐植酸之 UV₂₅₄/TOC 比值於混沉單元有些微下降，但在後臭氧單元最為明顯。此處說明了臭氧(前臭氧或後臭氧)主要能改變腐植酸的組成使其 UV₂₅₄/TOC 比值改變，達到控制消毒副產物的目的。

表 2 不同淨水單元處理後 UV₂₅₄/TOC 比值之變化情形

程序	實驗編號	原水	前臭氧	混沉	砂濾	後臭氧	GAC
前臭氧	PR-AH	0.053	0.014	0.014	0.014	--	0.015
	PR-TH	0.081	0.032	0.032	0.037	--	0.045
傳統	TR-AH	0.052	--	0.043	0.041	--	0.026
	TR-TH	0.096	--	0.082	0.087	--	0.094
後臭氧	PO-AH	0.052	--	0.043	0.041	0.024	0.012
	PO-TH	0.096	--	0.082	0.069	0.031	0.042

表 3 為後臭氧傳統及前臭氧程序各單元相對前一處理單元對各項水質指標之去除效率。對 TOC 而言，前臭氧對於 TOC 的去除效果不佳，混沉砂濾等單元的去除亦不明顯，但活性碳單元則提供部分的去除效果。後臭氧(及傳統)程序中此兩種商用腐植酸的表現差異

甚大，Aldrich H.A. 主要在於混凝沉澱；但 T.C.I. H.A. 則為後臭氣搭配 GAC，明顯看出臭氣對 GAC 單元處理效能的提昇。

表 3 前臭氣,傳統及後臭氣程序中各單元之處理效率

程序	單元	TOC	CHCl ₃ FP	DCAAFP	TCAAFP
前臭氣 (PR-AH)	前臭氣	13.8	17.8	14.3	22.0
	混沉	0.2	1.0	-0.8	0
	砂濾	0	-1.8	-2.0	-1.0
	GAC	6.1	34.7	6.3	7.3
傳統 (TR-AH)	混沉	9.0	-3.5	0.6	-0.1
	砂濾	-3.9	31.7	-2.3	3.3
	GAC	2.7	0.6	6.0	8.2
後臭氣 (PO-AH)	混沉	9.0	-3.5	0.6	-0.1
	砂濾	-3.9	31.7	-2.3	3.3
	後臭氣	29.2	38.8	14.5	31.2
	GAC	6.7	8.1	44.7	56.8
前臭氣 (PR-TH)	前臭氣	16.3	48.8	24.6	52.4
	混沉	3.3	14.1	-6.9	-1.2
	砂濾	14.9	-3.6	24.2	23.9
	GAC	30.5	30.4	29.0	13.9
傳統 (TR-TH)	混沉	1.4	39.6	0.1	8.1
	砂濾	1.0	-6.4	4.4	-8.1
	GAC	18.8	14.0	9.5	20.9
後臭氣 (PO-TH)	混沉	1.4	39.6	0.1	8.1
	砂濾	1.0	-6.4	4.4	-8.1
	後臭氣	14.0	42.7	18.9	62.4
	GAC	43.3	42.3	37.8	32.3

單位：%

陰影部分：該程序中最大去除效率之單元

對三氯甲烷生成潛能而言，兩種商用腐植酸主要去除單元為前臭氣單元，並且搭配 GAC 處理可使得 GAC 單元提昇其處理效能，而混沉、砂濾單元則無提供去除效果。後臭氣程序主要去除在於後臭氣單元，且後臭氣單元明顯的提昇了後續 GAC 單元的去除能力，而相同的傳統處理程序的控制情形則不甚理想。此處 GAC 的處理能力由於腐植酸的分子量過大，即使在經過臭氣作用降低其平均分子量後，依然有相當部分無法經由 GAC 吸附去除。另一方面，傳統程序中的活性碳單元處理效果並不佳。對 DCAAFP 及 TCAAFP 而言，前臭氣單元能去除部分的生成潛能，且 TCAAFP 較容易被臭氣所去除；後臭氣程序中後臭氣單元提供一部分的去除效果，且對 GAC 的去除效率亦有相當的提昇作用。

三、清水中消毒副產物生成潛能與替代性參數

圖 4 分別是各單元出流水，單位 TOC 中所含有的 CHCl_3 、TCAA 生成潛能變化情形，短虛線為實際量測結果，實線為 $\text{UV}_{254}/\text{TOC}$ 比值，由圖中亦可發現 $\text{UV}_{254}/\text{TOC}$ 比值與處理程序中生成潛能的變化情形一致，且因 UV_{254} 以及 TOC 量測方法方便快捷，因此可作為設計或評估時一項重要的參考參數。

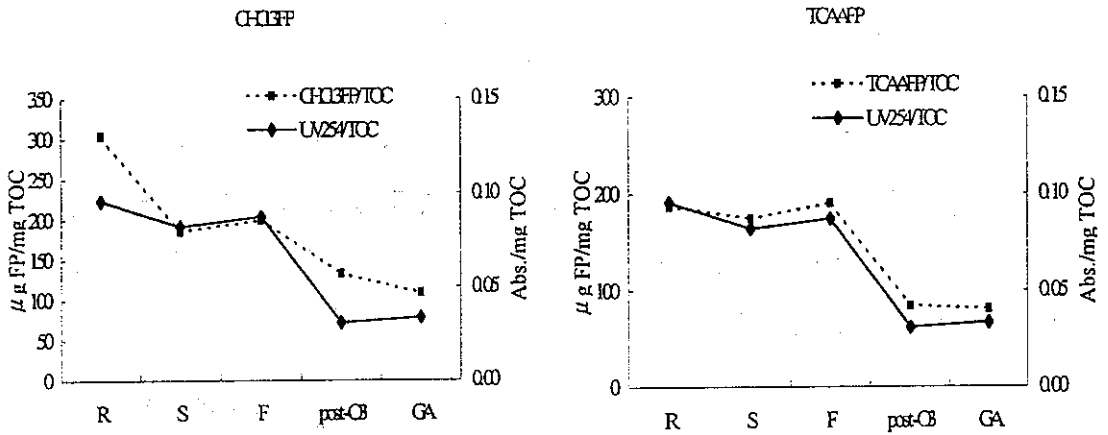


圖 4 後臭氧程序單元出水單位 TOC 中 UV_{254} 及生成潛能之關係 (PO-TH)

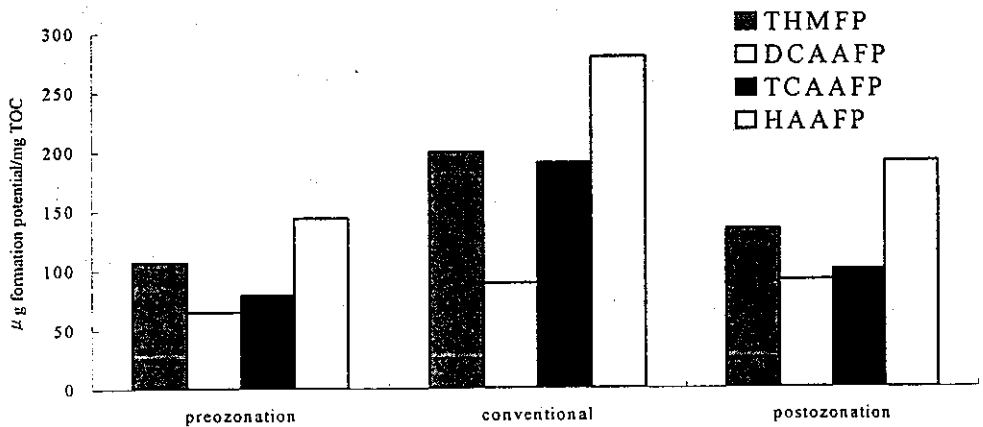


圖 5 不同程序清水中氯消毒副產物生成潛能的組成情形 (PR-AH、TR-AH、PO-AH)

圖 5 為前質經三種程序處理後，清水中(即最後單元之出流水)單位 TOC 含有的消毒副產物生成潛能總量與組成。由圖中可看出，前臭氧或後臭氧程序相較於傳統處理程序，均可降低單位 TOC 中生成潛能的含量；再者，前臭氧或後臭氧程序對有機物整體的去除效果均較傳統程序為優，因此不論從單位 TOC 中生成潛能的削減，或由有機物整體的移除來降低消毒副產物生成潛能的總量，高級處理程序(前臭氧或後臭氧程序)均提供較有保障的處理方式與水質。

結論

加氯消毒副產物生成潛能特性雖因各水樣來源不同而異，均與 UV_{254} 有相關性，因此可用 UV_{254}/TOC 指標來作為消毒副產物生成潛能的替代性指標(Surrogate index)；並可利用來評估淨水單元對消毒副產物生成潛能的去除能力。

前、後臭氧單元皆可有效降低腐植酸之 UV_{254} ，同時隨著臭氧劑量增加而增進其處理消毒副產物生成之能力；不同的是後臭氧單元由於之前經混沉等單元，已去除較多大分子有機物，因此前臭氧去除 UV_{254} 的作用較為明顯。單位 TOC 內消毒副產物生成潛能則以小分子(分子量小於 5k)最高，臭氧作用雖會升高部分分子量範圍內之生成潛能，但整體而言有正面的去除效果。加氯消毒副產物前質的去除可由總有機物的去除以及減少單位有機物內的生成潛能來達成，前者可以 TOC 的去除效率表示，後者可用 UV_{254}/TOC 比例來表示。不同的淨水單元其去除機制不盡相同，但前臭氧後及後臭氧程序並搭配活性碳單元均可去除大部分生成前質總量。

參考文獻

1. 環保署研究報告，"飲用水消毒副產物調查及處理技術之評估"，期末報告，計劃編號：EPA-86-E3J1-09-01，計劃主持人：蔣本基，張怡怡，1997

- 2.梁仲暉, "臭氧/活性碳處理對消毒副產物前質影響之探討", 碩士論文, 國立台灣大學環境工程學研究所, 台北, 1997
3. Alarcon-Herrera, M. T., J. K. Bewtra, and N. Biswas, " Seasonal variations in humic substances and their reduction through water treatment processes", Canadian Journal of Civil Engineering, Vol. 21, No.2, pp.173-179, 1993
4. Amy, G. L., R. A. Sierka, J. Bedessem, D. Price, and L. Tan, "Molecular size distributions of dissolved organic matter", Journal of American Water Work Association, Vol. 84, No. 6, pp.67-75, 1992
5. Amy, G. L., Jinsik Sohn, Jean Debroux, Shanawaz Sinha, Phil Brandhuber, and Jaeweon Cho, "Occurrence of Disinfection By-Products (DBP) Precursors in Source Waters and DBPs in Finished Waters", 第四屆國際飲用水水質管理及處理技術研討會論文集, 1998
6. Chang, E. E., S. H. Chao, P. C. Chiang, and J. F. Lee, "Effects of Chlorination on THMs Formation in Raw Water", Toxicological and Environmental Chemistry, Vol.56, pp.211-225, 1996
7. Hoigne, J., "Ozone Chemistry : Application", The First Workshop on Drinking Water Management and Treatment Technologies (Principles and Applications of Advanced Oxidation Processes), Taipei, Republic of China, pp.1-1~1-28, 1995
8. Schnoor, J. L., and Veenstra J. N., "Seasonal Variation in Trihalomethane Level in an Iowa River Water Supply", Journal of American Water Work Association, pp.583, 1980